

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-000317

(43)Date of publication of application : 05.01.1990

(51)Int.Cl.

H01L 21/302

H01L 21/316

H01L 31/04

(21)Application number : 63-325134

(71)Applicant : SEMICONDUCTOR ENERGY LAB
CO LTD

(22)Date of filing : 23.12.1988

(72)Inventor : SHINOHARA HISATO
SUGAWARA AKIRA

(30)Priority

Priority number : 62327663

Priority date : 23.12.1987

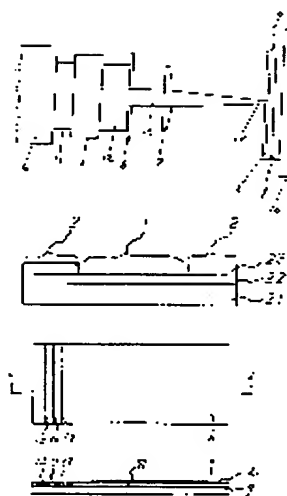
Priority country : JP

(54) THIN FILM WORKING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the generation of swell of the end portion of a worked trench by arranging an SiO₂ layer, in which impurity is not doped at all, between a base substrate and a thin film, as an object to be worked, and projecting a laser light whose wavelength is equal to or shorter than 400nm.

CONSTITUTION: By making a light beam 11 pass a beam expander 5 and a slit 6, a laser beam 13 is obtained, and converged by a cylindrical lens 7 in the manner in which the width of an open trench on a working surface becomes 20 μ m. A beam 14 is projected in a linear form on an object 2 to be worked on a substrate 9, and the open trench is formed by working. For a surfaces to be worked, a non-doped SiO₂ film 11 of about 200 \AA thick formed by sputtering method is arranged on a green plate glass 8, and thereon an ITO (indium tin oxide) transparent conductive film 2 is formed. Thereby, the residue of melted material can not be found in the vicinity of both ends of the trench 1, and a fine surface without the generation of swell can be obtained.



⑫ 公開特許公報(A) 平2-317

⑤ Int. Cl.⁵H 01 L 21/302
21/316
31/04

識別記号

Z

庁内整理番号

8223-5F
6824-5F

④ 公開 平成2年(1990)1月5日

7522-5F

H 01 L 31/04

S

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑥ 発明の名称 薄膜加工方法

① 特 願 昭63-325134

② 出 願 昭63(1988)12月23日

優先権主張 ③ 昭62(1987)12月23日 ④ 日本(JP) ⑤ 特願 昭62-327663

⑦ 発 明 者 篠 原 久 人 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑦ 発 明 者 菅 原 彰 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑦ 出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜加工方法

2. 特許請求の範囲

1. 下地基板と被加工物である薄膜との間に不純物が添加されていない酸化珪素膜を有する被加工面に対して400 nm以下の波長を持つパルスレーザー光のビーム形状を光学系にて長方形に変化した後に更に光学系にて、前記レーザー光を集光し前記被加工面に照射することにより、開溝を形成することを特徴とした薄膜加工方法。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記被加工物薄膜は透光性導電膜であることを特徴とする薄膜加工方法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、太陽電池、液晶ディスプレイ装置等に用いられる薄膜のパターニング加工の際に、フォトリソストを用いることなく線状の紫外光によ

る薄膜に直接描画を行う選択加工法に関する。

「従来技術」

薄膜のパターニング加工の際にフォトリソストを用いることのない光加工に関し、レーザー加工技術として、YAG レーザ光(波長1.06 μm)法が知られている。

この波長によるレーザー加工方法においては、スポット状のビームを被加工物に照射するとともに、このビームを加工方向に走査し、点の連続の鎖状に開溝を形成せんとするものである。そのため、このビームの走査スピードと、加工に必要なエネルギー密度と、被加工物の熱伝導度、昇華性等物性とがきわめて微妙に相互作用する。そのため、工業化に際しての生産性を向上させつつ、最適品質を保証するマージンが少ないという欠点を有する。

更に、そのレーザー光の光学的エネルギーは1.23eV(1.06 μm)しかない。他方、ガラス基板または半導体上に形成されている被加工物、例えば透光性導電膜(以下CTF という)は3~4eVの光学的エネルギーバンド巾を有する。このため、酸化スズ、

酸化インジウム(ITOを含む)、酸化亜鉛(ZnO)等のCTFはYAGレーザ光に対して十分な光吸収性を持っておらず、レーザ光を有効に使用してはいなかった。また、YAGレーザのQスイッチ発振を用いるレーザ加工方式においては、パルス光は平均0.5~1W(光径50 μ m、焦点距離40mm、パルス周波数3KHz、パルス巾60n秒の場合)の強い光エネルギーを走査スピードが30~60cm/分で加えて加工しなければならない。その結果、このレーザ光によりCTFの加工は行い得るが、同時にその下側に設けられた基板、例えばガラス基板に対して、マイクロクラックを発生させ、損傷させてしまった。このようにYAGレーザを使用した場合、パルス幅を非常に小さくすることができないため加工面に必要以上のエネルギーが与えられてしまい、被加工物の下地、例えばガラス基板を傷つけてしまう。

このYAGレーザを用いた加工方式では、スポット状のビームを繰り返し走査しつつ加えるため、下地基板に発生する微小クラックは、レーザ光の

ビームの外形と類似の形状を有し、「鱗」状に作られてしまった。

また、YAGレーザのQスイッチ発振を用いる方式はそのレーザビームの尖頭値の出力が長期間使用においてバラツキやすく、使用の度にモニターでのチェックを必要とした。

更に、10~50 μ m巾の微細パターンを多数同一平面に選択的に形成させることがまったく不可能であった。また、照射後、加工部のCTF材料が十分に絶縁物化していないため、酸溶液(弗化水素系溶液)によりエッチングを行い完全に絶縁化する必要があった。

また、前記レーザ以外にその照射光として、400nm以下(エネルギー的には3.1eV以上)の波長のパルスレーザを照射し、20~50 μ φのビームスポットではなく、20~200 μ m巾(例えば150 μ m)、長さ10~60cm例えば30cmの線状のパターンに同一箇所に1つまたは数回のパルス照射し、線状のパターンに加工する方法も知られている。かくの如く、400nm以下の波長のパルス光(パルス

巾50n秒以下)を線状に照射することにより、CTF等透明な物質での光エネルギーの吸収効率をYAGレーザ(1.06 μ m)を用いた場合の100倍以上に高め、結果として加工速度を10倍以上に速くしたものである。

さらにこの場合初期の光として、円状でかつ光強度がガウス分布をするYAGレーザではなく、一般的にはエキシマレーザ光を用いる。このため、初期の光の照射面は矩形を有し、またその強さも照射面内で概略均一である。このため光の巾を広げるいわゆるビームエキスパンダで長方形に大面積化する。その後、その一方のXまたはY方向にそって筒状の棒状レンズ即ちシリンドリカルレンズにてスリット状にレーザ光を集光する。しかしこの集光された光の巾を50 μ m以下にするには、このシリンドリカルレンズ(棒状集光レンズ)の球面収差が無視できなくなる。このため、集光された光の周辺部にガウス分布に従った強度の弱くなる領域が発生する。そのため、線の端部のきれが明確でなくなる。加えて10~30 μ m例えば20 μ m

m巾の線状の開溝を作ることはさらに不可能になる。このため、端部のきれを明確にする手段として、シリンドリカルレンズにレーザ光を入射する前にスリットを通し、シリンドリカルレンズの球面収差が無視できる巾に入射光をしぼった後シリンドリカルレンズにて集光し、10~30 μ m巾でかつ端部のきれの明確なレーザビームを照射できるようにする等の方法がある。

このように、すぐれた特徴を持つ、エキシマレーザを用いたレーザ加工においても、加工対象物の持つ物性のちがいによって、被加工部の状態が明らかにちがってくる。

これは特に透光性の物質を加工する際に顕著であり、被加工部両端付近が荒らされ激しい凹凸が形成される。この様子を第1図に示す。

第1図は下地基板として青板硝子(21)を用いその上に基板よりのアルカリ元素の拡散を防止するためのリンドープのSiO₂(22)が設けられ、その上面にITO(23)が形成された被加工物に対してエキシマレーザ(KrF)を照射した後の被加工部付近

の断面の様子を示している。

同図(1)の部分がエキシマレーザによって直線状に加工された溝であり、下地基板が露出している。この溝の両端付近(3)にはITOとアルカリブロッキング層であるリンドープSiO₂との混合物が溶融後に盛り上がり残っている。

この混合物による盛り上がりの高さは0.5 ~ 1 μm もあった。

このような状態の基板を用いて太陽電池、液晶表示装置その他の電子部品を作製すると、この凹凸に起因する電極間のショート、断線、色ムラ等が発生し、電子部品の製造歩留りの低下をまねいていた。

このような盛り上がりを緩和する手段としては、酸溶液によるエッチング、超音波照射等が考えられるがいずれの場合も完全に盛り上がりを取り除くことはできず、不完全であった。特に、酸溶液によるエッチングを行う場合、盛り上がりの中にはリンドープSiO₂も溶融した状態で混在しているのでHF溶液を使用するが、それにより正常な(

レーザ光による影響を受けていない)リンドープSiO₂もエッチングされてしまうため、そのリンドープSiO₂上の、レーザ光によって影響を受けなかったCTFまでもが剥離してしまうという問題点もあった。

『発明の目的』

本発明は400nm以下の波長を持つレーザ光にて基板上の薄膜を加工し、パターニングする際に、被加工部付近に残渣のない良好な被加工面を実現することを目的とする。又、本発明の他の目的は半導体層或いは液晶層を薄膜パターン上に形成する場合に生ずる問題、すなわち下地のガラス基板に含まれるアルカリイオンがこれら半導体層或いは液晶層へ侵入し、その性能を劣化させてしまうことを効果的に防止した薄膜パターンの形成方法を提案することである。

『発明の構成』

上記の目的を達成するため、下地基板と被加工物である薄膜との間に不純物が全くドーピングされていないSiO₂層を設け、これに対して、400nm

以下の波長を持つレーザ光を照射することによって加工溝端部に被加工物残渣による盛り上がりもなくするものであります。

本発明においてはSiO₂膜は下地、例えば基板の保護が重要な目的であるから基板として用いられるソーダガラスや被加工物、例えば透明導電膜よりも十分融点が高く、かつ熱伝導率の小さいものであることが必要であり、さらに加工した基板を太陽電池や液晶表示装置に用いる場合には特にNaに対するブロッキング性が必要である。従って、SiO₂中にはリンやボロン等の融点を下げるための不純物が添加されていないことが重要であり、例えば透明導電膜であるITOの融点は約900℃であるのに対し、SiO₂の融点は約1700℃であり、熱伝導率はSiO₂はITOに比較して格段に小さいのでレーザ光によってITOを溶融せしめてもSiO₂や基板にダメージが加わらず、従ってレーザ光のエネルギー面におけるマージンが非常に大きいと言える。さらにCTFのエネルギーバンド巾が3 ~ 4 eVであるのに対し、SiO₂のそれは7 ~ 8 eVで

あるので波長が400nm以下の光はCTFに吸収されSiO₂は損傷を受けないものである。従ってレーザ光照射後の盛り上がりはCTF成分のみによって構成されるので盛り上がりを緩和するための手段としての酸エッチングにおいてHFを使用する必要がなくHClで十分であるためエッチング時にSiO₂がエッチングされず従ってCTFの剥離現象も起こらない。そのうえ本発明で述べているようなリンドープSiO₂をCTFの下地に使用した場合には、レーザ光照射によって生ずる盛り上がりが多孔質の構造を呈するためにエッチング、或いは超音波の印加によって非常に剥離しやすいものである。

また、SiO₂膜の作製方法に特に指定はないが、例えばガラスを高周波スパッタリングする方法、CVD法による方法、またはアルコキシシランのアルコール溶液或いはシラザンを基板上にスピンコートした後アニールする方法などがある。このように液状物質をスピンコートする方法は、基板表面の平坦度を高くするため特に基板表面の平坦

度が要求される、例えば強誘電性液晶ディスプレイ用基板等に最適である。

また本発明においては SiO_2 膜だけでなく窒化珪素膜も有効であることがわかった。

窒化珪素膜の作製方法としては例えばCVD法がある。

以上のような方法にて形成された SiO_2 、或いは窒化珪素膜を用いた場合、特に加工溝端部の盛り上がり量が少なく良好な加工後の表面が得られる。

以下に実施例を示す。

「実施例1」

第3図にエキシマレーザを用いた本発明のレーザ加工の系統図を記す。加工用レーザとしてはエキシマレーザ(4)(波長248nm, $E_g = 5.0\text{eV}$)を用いた。このレーザは、第4図(A)のように、初期の光ビーム(11)は $16\text{mm} \times 20\text{mm}$ を有し、効率3%であるため、350 mJを有する。さらにこのビームをビームエキスパンダ(5)にて長面積化または大面積化した。即ち、 $16\text{mm} \times 300\text{mm}$ に拡大した(第4図(12))。この際に $5.6 \times 10^{-2}\text{mJ/mm}^2$ をエネルギー密度で得た。

光とした。なぜなら、その光の光学的エネルギーバンド巾が5.0eVであるため、被加工物が十分光を吸収し、透明導電膜のみを選択的に加工し得るからである。

パルス巾20 n秒、繰り返し周波数1~100Hz、例えば10Hzで光照射を行った。

この被膜に加工を行うと、1回のみの線状のパルス光の照射で開溝(5つのCTF)が白濁化され微粉末になった。これをアセトン水溶液にて超音波洗浄(周波数29KHz)を約1~10分行いこのCTFを除去した。下地のソーダガラスはまったく損傷を受けていなかった。

第5図は、基板上にスリット状のパルス光を照射し開溝(15, 16, 17...n)を複数個形成したものである。かくの如く1回のパルス光を照射するのみで1本の開溝を形成する。その後、Yテーブル

(第3図(10))を例えば15mm移動し、次のパルス光を照射し開溝を形成する。更に15mm移動し、次のパルス光を照射し開溝を形成する。かくしてn回のパルス光を加えることにより、大面積に複数の開

次に $2\text{mm} \times 300\text{mm}$ の間隔を有するスリット(6)にレーザビームを透過させて $2\text{mm} \times 300\text{mm}$ のレーザビーム(13)を得る。(第4図(C))

更に、合成石英製のシリンドリカルレンズ(7)にて加工面での開溝巾が $20\mu\text{m}$ となるべく集光した。(第4図(D))この時使用するスリットの巾は特に決まっていなかったが、シリンドリカルレンズの球面収差が影響しない程度にレーザビームをしぼる必要がある。また、被加工物の開溝巾はシリンドリカルレンズの性能により任意に選択可能である。

第5図に示すように、長さ30cm、巾 20μ のスリット状のビーム(14)を基板(9)上の被加工物(2)に線状に照射し、加工を行い、開溝(5)を形成した。

本実施例の場合、被加工面として、青板ガラス(8)上にスパッタ法によって形成したノンドープの SiO_2 膜(1)厚さ約200 Åを設け、この SiO_2 上にITO(酸化インジウムスズ)透明導電膜(2)が形成された物を用いた。

パルス光はKrFエキシマレーザによる248nmの

溝を設けn+1分割することができた。

この加工結果の断面図を第2図に示す。この図より明らかなように溝(1)の両端付近には、第1図に見られたような溶融物の残渣が見られず、盛り上がりのないキレイな表面が得られている。

また、溝(1)の部分には SiO_2 膜(22)が残っており、下地の青板硝子(21)にまで損傷させることはなかった。

この後にこの溝によって分離されたITO(2)間に50Vの直流電圧を加えてITO間に流れる電流を100ヶ所測定を行ったところ全て1~ $2 \times 10^{-4}\text{A}$ の範囲の値であり、同様の条件で加工を行ったノンドープの SiO_2 膜が下地に設けられた基板の場合には加工溝周辺に残る残渣物によってITO間が微小リークしており十分な絶縁性を持っていないことが判明した。

本実施例において下地のノンドープの SiO_2 膜は厚さ約200 Åとしたが特にこの厚さに限定されるものではない。ただし50 Å以下の厚さとした場合にはノンドープ SiO_2 膜の効果がさほど大きく

なく多少溝の両端に残渣等がみられるのみで、50Åをこえる厚さが必要であった。また、 SiO_2 膜の形成方法は通常の方法で十分使用可能であったが特に形成時の温度を高温例えば200℃以上とした場合はより良好な被加工面が得られた。

『実施例2』

実施例1と同様に第3図の系統図に示すエキシマレーザを用いて液晶ディスプレイ用基板を加工する際の実施例を示す。

200~300mJ(本実施例では250mJのエネルギー)を有する初期の光ビーム(11)をビームエキスパンダ(5)にて長面積化または大面積化した。即ち16mm×400mmに拡大した。(第4図(12))。

次に2mm×400mmの間隔を有するスリット(6)にレーザビームを透過させて2mm×400mmのレーザビーム(13)を得る。(第4図(c))

更に合成石英製のシリンドリカルレンズ(7)にて加工面での開溝巾が20μmとなるべく集光した(第4図(D))。この時使用するスリットの巾は特に決まっていはいないが、シリンドリカルレンズの

球面収差が影響しない程度にレーザビームをしぼる必要がある。また被加工物の開溝巾はシリンドリカルレンズの性能により任意に選択可能である。

第6図に示す様に長さ40cm巾20μmのスリット状のビームを基板(31)上の被加工物(33)に線状に照射し、加工を行い開溝(41)を形成した。

本実施例の場合、被加工面として青板ガラス(31)上にスパッタ法によって形成したノンドープの SiO_2 膜(32)を厚さ100Åを設け、この SiO_2 上にITO(33)が形成されたものを用いた。

パルス光は実施例1と同様にKrFエキシマレーザによる248nmの光とした。

パルス巾50n秒以下、本実施例においては20n秒、繰り返し周波数1~100Hz、本実施例では10Hzで光照射を行った。

この被膜に加工を行うと1回のみの線状のパルス光の照射で開溝部が白濁し、微粉末になった。第6図は、基板上にスリット状のパルス光を照射し、開溝を480個形成したものである(41、42・520)。かくの如く1回のパルス照射する

のみで1本の開口(41)を形成する。その後、Yテーブル(第3図(10))を例えば390μm移動し、次のパルスを照射し溝(42)を形成する。かくして480回のパルスを加えることにより、481分割することができた。

この段階で盛り上がり測定したところ400~500Åであった。これをアセトンにて超音波洗浄(周波数29KHz)を1~10分、本実施例では5分を行い、このCTFを除去した。下地のソーダガラスはまったく損傷を受けていなかった。またこの段階で再度盛り上がりに関して測定を行ったところ100Åまで測定可能な装置では測定不能であった。盛り上がりはなくなったものと思われる。

『実施例3』

実施例2と全く同じ条件にて作製した基板を、実施例2と全く同じ条件でレーザ光を照射した。ただし本実施例においては、精密な調整の下で第7図に示すように各加工部に対して1回ずつの照射を3回繰り返し行った。(第7図は開溝の数が少ないが実際は480個の開溝を形成した。)その

結果、レーザ光照射直後の盛り上がりに関する測定の結果、盛り上がりが100Å以下となり実施例2で用いた装置では測定不能となった。つまり3回繰り返し照射した場合は、後工程の超音波工程やエッチング工程なしで、1回照射の場合の超音波工程後のものとほぼ同等になった。

『効果』

本発明によりレーザ加工において下地層との選択加工において加工マージンが増し、より容易に加工できることになった。

本発明により従来法では存在した加工溝の周辺に残る残渣等が発生せず良好な被加工面が得られた。

この結果電極間のショート、断線がなく、またITO間の絶縁を十分にとることができた。

さらに本発明においては基板に含まれるアルカリイオンを確実にブロッキングできるため、液晶ディスプレイや半導体装置等に用いられる基板の加工方法として特に適するものである。

また、本発明において、ノンドープの SiO_2 膜と

は全く不純物を有さない純粋の SiO_2 膜のみをさし示すのではなく、作製者が意図的に不純物を混入しない SiO_2 膜を含むものであります。

本発明では開溝と開溝間の巾(加工せずに残す面積)が多い場合を記した。しかし光照射を隣合させて連結化することにより、逆に例えば、残っている面積を 20μ 、除去する部分を 400μ とすることも可能である。

また、本発明の光学系において、ビームエキスパンダと被加工面との間に光学系をより高精度とするため、インテグレート、コンデンサレンズおよび投影レンズを平行に挿入してもよい。

4. 図面の簡単な説明

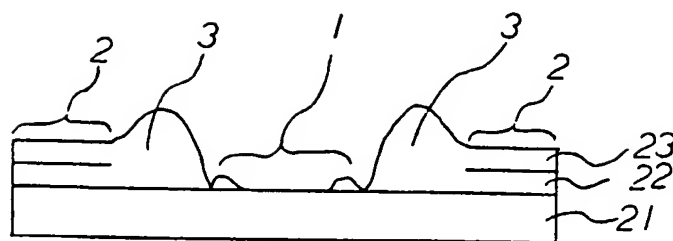
第1図は従来法の光加工方法の加工結果を示す。

第2図は本発明の光加工方法の加工結果を示す。

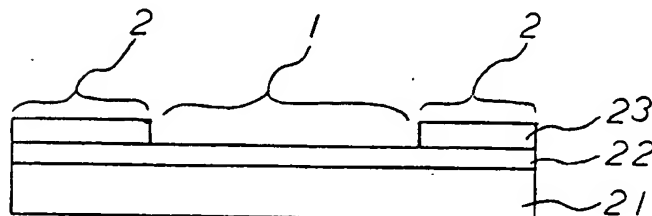
第3図は本発明で用いたレーザ加工系の概要を示す。

第4図はレーザ光のビーム形状を示す。

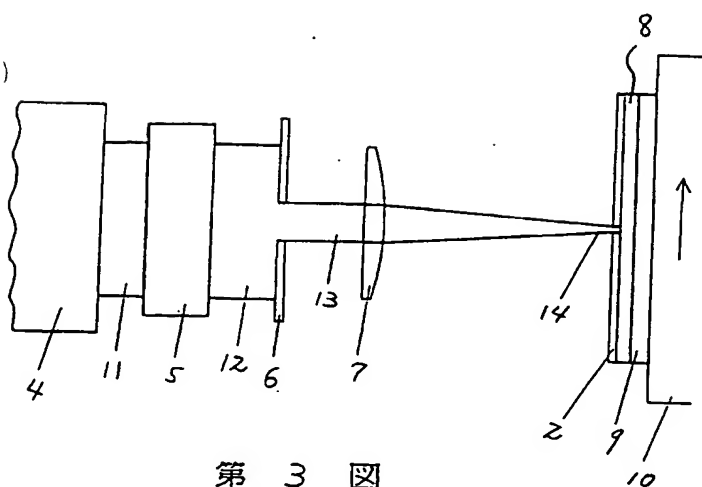
第5図、第6図、第7図は開溝の基板上での作製工程を示す。



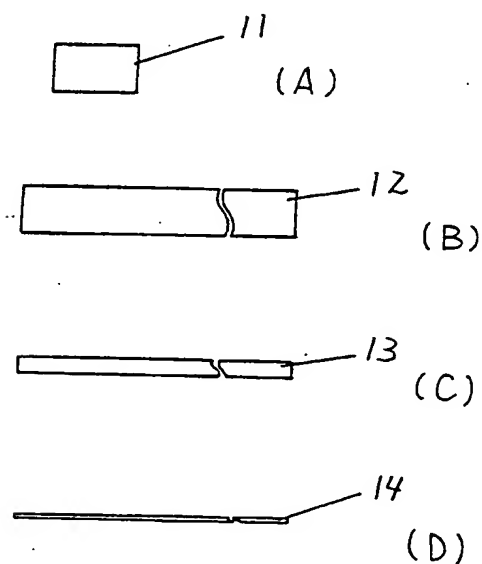
第 1 図



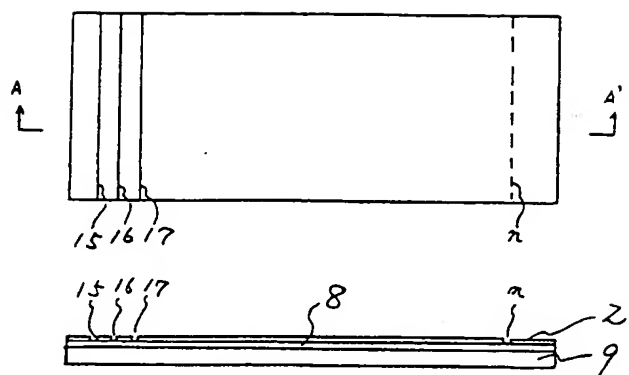
第 2 図



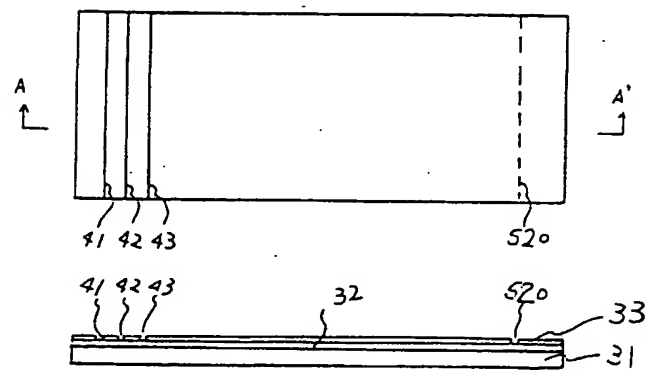
第 3 図



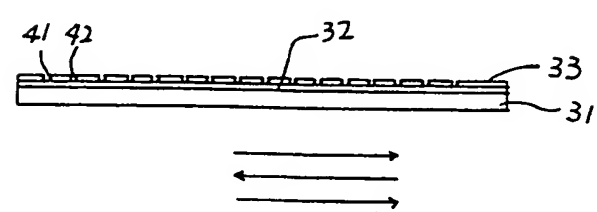
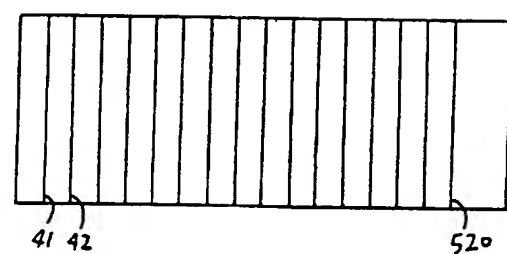
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図